



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**  
⑩ **DE 297 23 623 U 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>  
**C 02 F 1/68**

⑲	Aktenzeichen:	297 23 623.7
⑲	Anmeldetag:	18. 9. 97
	aus Patentanmeldung:	197 41 039.1
⑲	Eintragungstag:	3. 12. 98
⑲	Bekanntmachung im Patentblatt:	21. 1. 99

DE 297 23 623 U 1

⑲ Inhaber:  
Weißer, Marlene, 52372 Kreuzau, DE

⑲ Mittel zur Aufhärtung von Wasser

DE 297 23 623 U 1

10.09.99  
-1-

## Beschreibung

### Mittel zur Aufhärtung von Wasser

5

Die Erfindung betrifft Mittel zur Aufhärtung von Wasser.

Carbonathärte, freies Kohlendioxid und pH-Wert stehen in einem Gleichgewicht, das  
10 eine überragende Bedeutung in der Gewässerökologie und Aquaristik besitzt. Dabei  
kommt der Carbonathärte eine entscheidende Pufferwirkung zu. Bei zu geringer  
Carbonathärte ist die Pufferung schnell erschöpft. In Folge kommt es bei weiterer Zufuhr  
von Säuren, z.B. Kohlendioxid oder Säuren, die durch Abbau entstehen, zum  
gefürchteten Säuresturz, der für Fische schädlich (z.B. Hautablösung) oder sogar  
15 lebensbedrohend ist. In einem bepflanzten Lebensraum kann die Carbonathärte durch  
biogene Entkalkung noch schneller fallen. Die Carbonathärte sollte daher mindestens  
5 °d betragen.

Mittel zur Aufhärtung von Wasser, auch Aufhärter genannt, erfüllen grundsätzlich zwei  
20 Funktionen. Zum einen werden sie zur Primäraufhärtung eines Wassers mit niedriger  
Härte eingesetzt, zum anderen kann man mit Aufhärtern die Pufferung so ausdehnen, daß  
ein Absinken der Carbonathärte unter einen bestimmten Wert in einer gewissen Zeit  
verhindert wird.

25 Unter Carbonathärte (KH) wird definitionsgemäß das durch Calcium und Magnesium  
gebundene Hydrogencarbonat verstanden. Andere Hydrogencarbonate können zwar  
auch zu einer Pufferwirkung beitragen, doch entspricht dies normalerweise nicht den  
Gegebenheiten natürlicher Biotope.

30 Es ist bekannt, Wasser durch Zusätze wie Natriumhydrogencarbonat oder  
Natriumcarbonat aufzuhärten. Hierbei wird allerdings eine starke Verschiebung des  
natürlichen Kationenverhältnisses und eine deutliche Anhebung der Leitfähigkeit in Kauf  
genommen. Weiterhin sind mit dem Zusatz von Natriumhydrogencarbonat bzw.

10.09.99

Natriumcarbonat vergleichsweise hohe pH-Wertänderungen in relativ kurzer Zeit zu verzeichnen. Dies ist für Fische und Ökosystem nachteilig.

Die naheliegende Möglichkeit einer Zugabe von Calcium- oder Magnesiumhydrogencarbonat bringt keine Lösung, da diese Salze in fester Form instabil sind und ihre Löslichkeit für eine flüssige Applikation zu gering ist. Die schnelle Wirksamkeit der entsprechenden Carbonate scheitert an ihrer Löslichkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Mittel zur Verfügung zu stellen, die eine tatsächliche Aufhärtung mit Calcium- und/oder Magnesiumhydrogencarbonat bewirken und damit die natürlichen Kationenverhältnisse weniger stark verschieben.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Mittel zur Aufhärtung von Wasser zur Verfügung zu stellen, die nicht - wie Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat - ihre Wirkung spontan, sondern allmählich entfalten. Hierdurch findet auch eine für Ökosystem und Fische schonendere pH-Wertänderung statt, d.h. das relative pH-Maximum fällt kleiner aus und/oder wird erst nach längerer Zeit durchlaufen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Mittel der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß 5 - 100 Gew.-% mind. eines Calcium- und/oder Magnesiumvoll- und/oder -partialsalzes und 0 bis 95 Gew.-% mind. eines Natriumvoll- und/oder -partialsalzes

(a) einer Monocarbonsäure der Formel

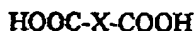
25



worin R = H, C<sub>1-5</sub>-Alkyl, mono- und polyhydroxysubstituiertes C<sub>1-12</sub>-Alkyl bedeutet,  
und/oder

30

(b) einer Dicarbonsäure der Formel



10.09.98  
-3-

worin X = C<sub>1-3</sub>-Alkylen, cis-Ethenylen, trans-Ethenylen, mono- und poly-  
hydroxysubstituiertes C<sub>1-5</sub>-Alkylen bedeutet,  
und/oder  
(c) einer Tricarbonsäure der Formel

5



|

worin Y = -CH<sub>2</sub>-C(OH)-CH<sub>2</sub>- bedeutet, enthalten sind.

10

Bei den erfindungsgemäßen Carbonsäuren handelt es sich ausschließlich um ökologisch  
verträgliche, vollständig abbaubare Carbonsäuren, die im Ökosystem Wasser  
verhältnismäßig schnell, d.h. je nach Gegebenheit in Stunden bis wenigen Tagen,  
abgebaut werden und lediglich Hydrogencarbonat hinterlassen, also letztlich vollständig  
15 zu dem gewünschten Calcium- und/oder Magnesiumhydrogencarbonat bzw.  
Natriumhydrogencarbonat führen.

Bei den eingesetzten Säuren handelt es sich überwiegend um Säuren, deren Säurestärke  
höher als die der Kohlensäure ist. Weiterhin ist die Stärke der den beschriebenen  
20 Calcium- und Magnesiumsalzen zugrundeliegenden Basen geringer als die von  
Natronlauge. Dies bedingt zunächst eine geringere pH-Werterhöhung als dies beim  
Einsatz von Natriumhydrogencarbonat bzw. Natriumcarbonat der Fall wäre. Das  
Maximum der pH-Werterhöhung wird erst nach vollständiger Umwandlung zu  
Hydrogencarbonat erreicht. Da diese Umwandlung einige Stunden bis wenige Tage  
25 dauert, wird eine schonende, allmähliche Steigerung der Carbonathärte erzielt.

Bis zur vollständigen Ausbildung dieser Carbonathärte vergeht folglich einige Zeit. In  
dieser Zeit steht das Ökosystem natürlich nicht still, d.h. verbraucht seinerseits schon  
vorzeitig einen Teil der im System befindlichen Carbonathärte. Durch diesen  
30 Verzögerungseffekt fällt selbst nach vollständiger Umwandlung der organischen Säuren  
in Hydrogencarbonat die meßbare Erhöhung der Carbonathärte geringer aus als  
theoretisch erwartet. Damit fällt die mit der Erhöhung der Carbonathärte verbundene  
pH-Werterhöhung ebenfalls nicht so stark aus wie beim Einsatz herkömmlicher

Aufhärter. Insgesamt führt damit die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zu einer weniger schnellen und/oder starken Änderung und somit zu einer geringeren Belastung von Fischen und Ökosystem.

5 Geeignete Monocarbonsäuren sind beispielsweise die unsubstituierten Monocarbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sowie die hydroxysubstituierten Monocarbonsäuren Glykolsäure, Milchsäure, Glycerinsäure, Gluconsäure, Heptagluconsäure, Lactobionsäure und Glucuronsäure.

10 Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise die unsubstituierten Dicarbonsäuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure sowie die hydroxysubstituierten Dicarbonsäuren Äpfelsäure, Weinsäure und Glucarsäure.

Als Tricarbonsäure eignet sich insbesondere Citronensäure.

15 Bei den genannten Salzen handelt es sich bevorzugt um Vollsätze, etwa Calciumacetat, Magnesiummaleat, tri-Calciumdicitrat und Natriumtartrat. Es können auch Partialsalze wie Magnesiumhydrogenmaleat, Natriumhydrogentartrat und mono-Calciummonohydrogencitrat als solche oder in Kombination mit Vollsätzen zum Einsatz kommen.

20 Durch den Einsatz von Teilsätzen bzw. Teilsatz/Vollsatz-Gemischen kann der primäre pH-Wert der eingesetzten Aufhärter eingestellt werden. Eine pH-Wert-Einstellung ist auch durch Zusatz der oben definierten Carbonsäuren und/oder Mineralsäuren wie Salzsäure und Schwefelsäure möglich. Die pH-Wert-Einstellung ist von Vorteil bei der  
25 Applikation der genannten Mittel in Form von wäßrigen Systemen.

Unter den beschriebenen Salzen sind alle wasserfreien und Hydratformen zu verstehen.

Das Verhältnis von Calcium und Magnesium kann beliebig gewählt werden. Beim  
30 Einsatz von nur einer Salzsorte aus der Gruppe der Calcium- und Magnesiumsalze werden die Calciumsalze bevorzugt, da sie auch unter natürlichen Verhältnissen die Hauptrolle spielen. Bei gleichzeitiger Verwendung von Calcium- und Magnesiumsalzen beträgt das molare Ca:Mg-Verhältnis 0.1 - 200 : 1, insbes. 1 - 20 : 1.

10.09.99

Erfindungsgemäß kommt auch die Anwendung der beanspruchten Mittel in Kombination mit bekannten Aufhärtern, etwa Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat, in Frage. Dabei sollte der Anteil von Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat 5 95 Gew.-% nicht überschreiten. Jeder Ersatz von Natriumhydrogencarbonat bzw. Natriumcarbonat durch die beschriebenen Calcium-, Magnesium- und/oder Natriumsalze führt zu einer Verbesserung des Aufhärtungsvorganges im erfindungsgemäßen Sinn.

Für normale Anwendungen sind Zusammensetzungen auf Basis von Aufhärtern zu 10 empfehlen, deren Grundlage Salze von Säuren bilden, die für ihren Abbau nur einen geringen bis mäßigen Sauerstoffbedarf haben, beispielsweise Formiate, Acetate, Malonate, Succinate, Glutarate, Maleate, Fumarate, Glycolate, Malate, Tatrare, Citrate und Glucarate.

15 Für Systeme, in denen die biogene Entkalkung eine entscheidende Rolle spielt, z.B. wenn durch biogene Entkalkung die Carbonathärte pro Woche um mehr als 1 °d gesenkt wird, sind auch Salze von Interesse, die bei ihrem Abbau größere Mengen Sauerstoff benötigen und damit mehr Hydrogencarbonat bilden und den Pflanzen als Kohlenstoffquelle dienen können, beispielsweise Propionate, Butyrate, Adipate, Pimelate, Lactate, Gluconate, 20 Heptagluconate, Lactobionate und Glucuronate.

Die beschriebenen Mittel zur Aufhärtung können natürlich zur Einstellung beliebiger Härtegrade verwendet werden. Je nach Gegebenheit kann dies eine Carbonathärte unter 5 °d, zwischen 5 und 10 °d oder über 10 °d sein.

25

Die genannten Mittel können als solche in fester Form, in Lösung oder Dispersion angewendet werden. Unter einer festen Form sind beispielsweise Pulver, Granulate, 30 Prills, Schuppen, Flakes, Perlen und gepreßte Formen wie Tabletten zu verstehen. Die Wahl des Feststofftyps eröffnet nicht nur die Möglichkeit einer bestimmten Dosierung, sondern auch die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf des Aufhärtvorgangs zu beeinflussen. Beispielsweise kann eine schonende, über einen größeren Zeitraum ausgedehnte Wirkung dadurch erzielt werden, daß die zu einer bestimmten Zeit zugängliche Oberfläche reduziert wird und/oder vermehrt weniger gut wasserlösliche Mittel eingebaut werden. Als letztere sind beispielsweise Magnesium- und Calciumsalze

10.09.98

von Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glucarsäure und Citronensäure und/oder inerte Zusätze wie Calciumcarbonat geeignet.

- 5 Zur Herstellung von Lösungen eignen sich insbes. Verbindungen mit einer guten Wasserlöslichkeit wie beispielsweise Calcium- und Magnesiumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Milchsäure sowie praktisch alle Natriumsalze.

- 10 Dispersionen erhält man beispielsweise durch Zusatz von Dispergiemitteln wie Polycarboxylaten auf Basis von Acrylsäure und/oder Maleinsäure zu übersättigten wäßrigen Lösungen von insbes. weniger gut wasserlöslichen Salzen.

- 15 Die Lösungen und Dispersionen können zur Vermeidung mikrobieller Kontaminationen mit geeigneten Mitteln wie Malachitgrünoxalat, Methylenblau, Formaldehyd und Formaldehyd freisetzenden Substanzen, Didecyldimethylammoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid und/oder Sorbinsäure versetzt werden.

- 20 Eine zusätzliche Möglichkeit zur Vermeidung einer ad hoc-Aufhärtung besteht in der Applikation der Aufhärtungsmittel in Gefäßen mit begrenzten Kontaktmöglichkeiten zu dem aufzuhärtenden Wasser. Die Aufhärtungsgeschwindigkeit kann durch die Anzahl, Größe und Form der Öffnungen beeinflusst werden. Beispiele sind Behälter mit einer oder mehreren Öffnungen, Siebe, Gewebe, teildurchlässige bzw. perforierte Kunststoffolien und wasserdurchlässige, hoch naßfeste Papiere.

- 25 Die Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel können auch in Wasseraufbereitern genutzt werden. In derartigen Wasseraufbereitern stellen die genannten Salze den wesentlichen Anteil dar neben üblichen Inhaltsstoffen, wie Chelatbildnern, chlorbindenden Mitteln, Vitaminpräparaten, Jodpräparaten, schleimhautschützenden Mitteln, rheologischen Additiven und Konservierungsmitteln, in kleineren Mengen.

30

Beispiele

10.09.98

## I. Allgemeine Angaben zur Versuchsdurchführung

Die Tests wurden unter typischen Hälterungsbedingungen für ostafrikanische Buntbarsche durchgeführt. Diese Barsche sollten nicht bei Carbonathärten unter 5 °d gehalten werden. Dies entspricht unter den typischen Hälterungsbedingungen einem pH von etwa 7.5.

Die Versuche wurden in Aquarien ohne Pflanzenbesatz mit etwa 135 l Wasserinhalt bei 26 - 27 °C unter starkem Sauerstoffeintrag durchgeführt. Ein typischer Beckenbesatz bestand aus 10 - 15 Fischen mit einer Körperlänge von 6 - 12 cm. Die Fütterung fand einmal täglich, jeweils nach den Messungen statt. Typischerweise wurden 5 g Flockenfutter oder 20 g Frostfutter oder entsprechende Kombinationen verabreicht. Während einer Versuchsreihe fand kein Wasserwechsel statt.

Die Beispiele sollen die Erfindung nicht einschränken, sondern verdeutlichen. Die prinzipiellen Effekte sind selbstverständlich auf andere Bedingungen, z.B. die Zucht von Diskusfischen bei relativ niedriger Carbonathärte, sinngemäß übertragbar.

20

## II. Messungen

### 1. pH-Wert

25

Die pH-Werte wurden mit dem pH-Meter 605 und der pH-Elektrode Nr. 6.0203.100 der Firma Methrom nach vorhergehender Kalibrierung mit Pufferlösungen pH 7.00 und pH 9.00 durchgeführt.

30

### 2. Carbonathärte KH

KH-Werte wurden mit einem Tropftest der Fa. Merck (Best.-Nr. 1.14653.0001) ermittelt.



10.09.98  
-82

### 3. Gesamthärte GH

- 5 GH-Werte wurden mit einem Tropfzest der Fa. Merck (Best.-Nr. 1.11104.0001) ermittelt.

### 4. Leitwert

10

Zur Leitwertbestimmung wurde das Gerät L17 der Fa. Bischof eingesetzt.

## 15 III. Versuche

- Mit Ausnahme von Beispiel 1 beziehen sich alle Gewichtsangaben der Aufhärter auf eine Menge, die eine theoretische Erhöhung der Carbonathärte um 3 °d bewirkt. Das  
20 Ausgangswasser besitzt eine Carbonathärte von 4.5 - 5 °d und eine Gesamthärte von etwa 8 °d. In Beispiel 1 beträgt die Carbonathärte 8 °d und die Gesamthärte 14 °d. Diese Bedingungen sind nur beispielhaft und sollen die Anwendbarkeit der beschriebenen Mittel nicht einengen. Ein Wasser mit einer beliebigen Carbonathärte kann um beliebige Härtegrade aufgehärtet werden. Eine Erhöhung um mehr als 5 °d sollte allerdings in  
25 mehreren Stufen erfolgen.

### Vergleichsbeispiel 1 (ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Mittel)

30

Ohne Aufhärtung ist eine Carbonathärte von 5 °d kritisch. Schon nach 5 Tagen ist eine Verringerung der Carbonathärte um 2 °d auf 3 °d festzustellen, einhergehend mit einem pH-Wertabfall auf unter pH 7.5. Dies ist mit Risiken für Fische und Ökosystem verbunden.

10.09.98

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
Start	7.76	5	285
nach 5 Tagen	7.46	3	330

#### Vergleichsbeispiel 2 (Natriumhydrogencarbonat)

Stand der Technik ist die Aufhärtung mit Natriumhydrogencarbonat. Es werden 12.2 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Dies erlaubt zwar prinzipiell eine Aufhärtung des Wassers, doch ist dies mit ziemlich abrupten Änderungen im Ökosystem bezüglich der Carbonathärte, des pH-Werts und des Leitwerts verbunden.

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.69	5	295
30 min nach Zugabe	7.83	7	380
5 Tage nach Zugabe	7.86	6	405

#### Vergleichsbeispiel 3 (Calciumchlorid/Natriumhydrogencarbonat)

Eine Variante zur Aufhärtung mit Calciumhydrogencarbonat besteht in der in-situ Bildung von Calciumhydrogencarbonat aus Calciumchlorid und Natriumhydrogencarbonat. Diese Art der Aufhärtung führt zu noch stärkeren, abrupten Änderungen im Ökosystem. Neben der plötzlichen Erhöhung der Carbonathärte und des pH-Wertes wird der Leitwert weit stärker erhöht und zusätzlich das Ionengleichgewicht bezüglich des Natriumanteils unnatürlich verschoben. Getestet wird ein Gemisch aus 10.6 g Calciumchloriddihydrat und 12.2 g Natriumhydrogencarbonat.

10.09.98  
-10<sup>u</sup>

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
vor Zugabe	7.69	5	280
30 min nach Zugabe	7.82	7	445
5 Tage nach Zugabe	7.80	5.5	465

### Beispiel 1

Dieses ausführliche Beispiel dient der beispielhaften Erläuterung der Wirkungsweise der beanspruchten Mittel zur Aufhärtung von Wasser. Zur Verdeutlichung der Effekte wird die Auswirkung einer starken Anhebung der Carbonathärte um 5 °d (theor. Anhebung bei sofortiger Wirkung) über 9 Tage beschrieben.

Als Aufhärter werden 23 g tri-Calciumdicitrat-Tetrahydrat verwendet.

Zeitpunkt	pH	KH	GH	Leitwert $\mu\text{S}/\text{cm}$	Bemerkung
vor Zugabe	7.76	8	14	410	klar
nach 30 min	7.80	11	18	420	klar, ungelöste Anteile auf Boden
nach 1 Tag	7.89	12	19	525	leichte Wassertrübung, Reste ungelöster Anteile im Bodenbereich
nach 2 Tagen	8.05	12.5	19	525	klar, alles gelöst
nach 3 Tagen	8.00	12.5	19	525	klar
nach 5 Tagen	7.96	11	19	535	klar
nach 7 Tagen	7.91	10.5	19	545	klar
nach 9 Tagen	7.94	10	19	555	klar

Die Meßwerte belegen die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Mittel zur Aufhärtung von Wasser. 30 min nach der Anwendung hat sich der Hauptteil gelöst. Die Carbonathärte steigt um 3 °d, die Gesamthärte sogar um 4 °d. Der pH-Wert wird kaum beeinflusst. Erst mit dem Abbau der stärker sauren Citronensäure und der zunehmenden  
5 Bildung der schwächer sauren Kohlensäure bzw. Hydrogencarbonat steigt der pH-Wert bis zum zweiten Tag deutlich. Die Umwandlung von Calciumcitrat in Calciumhydrogencarbonat ist zu diesem Zeitpunkt praktisch abgeschlossen.

Der Höhepunkt der mikrobiologischen Tätigkeit ist dagegen nach dem ersten Tag schon  
10 erreicht. Dies ist bei stärkeren Aufhärtungsmaßnahmen - wie in diesem Beispiel - an den leichten Wassertrübungen zu erkennen.

Nach zwei Tagen hat sich der Aufhärter vollständig im Aquarienwasser gelöst. Die Gesamthärte erreicht den theoretisch erwarteten Wert von 19 °d. Die Carbonathärte  
15 erreicht 12,5 °d (theoretisch 13 °d). Die leichte Diskrepanz zwischen erwarteter und gemessener KH ist mit dem auch während der ersten beiden Tage stattfindenden natürlichen Enthärtung in diesem Ökosystem zu erklären. Dieser Anteil muß zur exakten Berechnung der theoretischen KH in Abzug gebracht werden. Der gefundene  
Höchstwert der KH von 12,5 °d ist deshalb unter Berücksichtigung der verzögert  
20 stattfindenden Aufhärtung in sehr guter Übereinstimmung mit den Erwartungen.

#### Beispiel 2

25 Es werden 13,8 g tri-Calciumdicitrat (in Form des Tetrahydrats) verwendet. Durch die Schwerlöslichkeit dieses Calciumsalzes wird die Aufhärtpphase weniger spontan, dafür aber lang anhaltend auf einem gleichmäßigeren Niveau gehalten (s. Beispiel 1).

30

	pH	KH	Leitwert (µS/cm)
vor Zugabe	7.69	5	295
30 min nach Zugabe	7.72	6	335
5 Tage nach Zugabe	7.86	7	395

### Beispiel 3

- 5 Ein Beispiel eines schnell aufhärtenden Calciumsalzes ist das gut wasserlösliche Calciumacetat. Die Aufhärtung erfolgt mit 12.6 g Calciumacetat-Hydrat.

10

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.70	5	295
30 min nach Zugabe	7.78	7.5	355
5 Tage nach Zugabe	7.88	6	375

15

### Beispiel 4

- Calciumformiat ist zwar gut wasserlöslich, wirkt sich aber aufgrund der stärkeren Säure anfangs weniger stark auf die Erhöhung der Carbonathärte aus als beispielsweise das entsprechende Acetat. Dies führt zu einer allmählichen Erhöhung der Wasserhärte. Der langfristige Effekt (z.B. nach 5 Tagen) ist vergleichbar. Es werden 9.4 g Calciumformiat verwendet.

25

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.72	5	265
30 min nach Zugabe	7.72	5.5	345
5 Tage nach Zugabe	7.76	6	365

30

### Beispiel 5

Ähnlich dem Calciumacetat verhält sich Magnesiumacetat. Der Effekt von 15.5 g Magnesiumacetat (Tetrahydrat) wird getestet.

10.09.98

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.66	5	290
30 min nach Zugabe	7.72	7	340
5 Tage nach Zugabe	7.79	6	365

#### Beispiel 6

Calciumtartrat verhält sich als relativ wasserunlösliches Salz ähnlich dem Calciumcitrat. Zum Einsatz kommen 16.2 g Calciumtartratedihydrat. Ungelöste Anteile sind nach 24 h verschwunden.

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.45	5	290
30 min nach Zugabe	7.48	5	310
5 Tage nach Zugabe	7.75	6	365

#### Beispiel 7

Natriumtartrat wirkt durch seine gute Wasserlöslichkeit schneller als das Calciumsalz. Die Langzeitwirkung ist allerdings erwartungsgemäß wieder ähnlich. Eingesetzt wird ein Gemisch aus 1.6 g Calciumtartrat (Dihydrat) und Natriumtartrat, hergestellt aus 9.7 g L(+)-Weinsäure und einer equimolaren Menge Natriumhydroxid. Im Vergleich zu Natriumhydrogencarbonat wirkt eine Aufhärtung mit Natriumtartrat schonender, da das durchschnittliche pH-Maximum aufgrund des stärkeren Anions niedriger ist. Im Vergleich zum entsprechenden Calciumsalz ist die Anhebung des Leitwertes höher.

10.09.98

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.65	5	280
30 min nach Zugabe	7.68	6	345
5 Tage nach Zugabe	7.74	6.5	385

#### Beispiel 8

Die Anwendung von Natriummaleat wirkt ebenfalls aufhärtend, allerdings wiederum mit der für Natriumsalze typischen, deutlicheren Erhöhung des Leitwertes. Erfindungsgemäß fällt die pH-Wertänderung im Vergleich zu Natriumhydrogencarbonat niedriger aus. Getestet wird ein Gemisch aus 1.4 g tri-Calciumdicitrat (Tetrahydrat) und Natriummaleat, hergestellt aus 6.4 g Maleinsäureanhydrid und 5.2 g Natriumhydroxid.

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.66	5	265
30 min nach Zugabe	7.76	6	335
5 Tage nach Zugabe	7.72	6.5	370

#### Beispiel 9

Am Beispiel von Natriumpropionat kann gezeigt werden, daß sich wasserlösliche Propionate ähnlich wie Acetate verhalten. Der Test wird mit einem Gemisch aus 1.4 g tri-Calciumdicitrattetrahydrat und Natriumpropionat, hergestellt aus 9.6 g Propionsäure und 52 g 10 %iger NaOH, durchgeführt.

10.09.95

-16-

5

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
vor Zugabe	7.61	5	255
30 min nach Zugabe	7.72	6.5	315
5 Tage nach Zugabe	7.85	6	345

#### Beispiel 10

10

Eine Kombination eines schnell wirkenden mit einem langsamer wirkenden Salz liegt bei einer Zusammensetzung aus 6.1 g Natriumhydrogencarbonat und 6.9 g tri-Calcium-dicitrattetrahydrat vor.

15

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
vor Zugabe	7.67	5	295
30 min nach Zugabe	7.77	7	350
5 Tage nach Zugabe	7.85	6	390

20

#### Beispiel 11

25

Eine Kombination aus 7.1 g tri-Natriumcitratdihydrat und 6.9 g tri-Calciumdicitrattetrahydrat bewirkt eine langsame, aber nachhaltige Aufhärtung.

30

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
vor Zugabe	7.63	5	275
30 min nach Zugabe	7.68	6	320
5 Tage nach Zugabe	7.78	6	375



### Beispiel 12

Eine Kombination, die typische Ca/Mg-Verhältnisse nachempfindet, besteht aus 10.1 g Calciumacetat-Hydrat und 3.1 g Magnesiumacetat-Tetrahydrat.

5

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.74	5	285
30 min nach Zugabe	7.80	7	335
5 Tage nach Zugabe	7.89	6	360

10

### Beispiel 13

15

Eine noch schonendere Aufhärtung gelingt unter weiterer Verzögerung des Aufhärtungsvorgangs durch Verringerung der Zutrittsmöglichkeiten zum Ökosystem. Eine verzögerte und damit noch schonendere Aufhärtung findet statt, wenn 13.8 g tri-Calciumdicitrat-Tetrahydrat durch Einbringen in ein Sieb (Zylinder von 4 cm Durchmesser und 8 cm Länge mit 800 - 1000 Öffnungen von ca. 1 mm<sup>2</sup>) nur verzögert in das aufzuhärtende Wasser eintreten können. Das Sieb wird in einen Bereich vermehrter Wasserströmung gebracht.

20

	pH	KH	Leitwert ( $\mu\text{S/cm}$ )
vor Zugabe	7.79	5	285
30 min nach Zugabe	7.79	5	285
1 Tag nach Zugabe	7.77	5	290
2 Tage nach Zugabe	7.83	6	305
3 Tage nach Zugabe	7.82	6	315
5 Tage nach Zugabe	7.79	5	345
8 Tage nach Zugabe	7.86	5	360

25

30

10.09.99

Schlußfolgerung: Die erfindungsgemäßen Mittel zur Aufhärtung von Wasser zeigen damit gegenüber dem bekannten Stand der Technik den Vorteil, daß sie einer natürlichen Aufhärtung erheblich näher kommen. Sie erlauben über den Umweg des biologischen Abbaus von Calcium- und Magnesiumcarboxylaten eine Aufhärtung mit den natürlichen Härtebildnern Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonat. Die mit dieser Art der Aufhärtung verbundenen Schwankungen bezüglich Carbonathärte, Gesamthärte, pH-Wert und Leitwert sind geringer als unter Verwendung von Aufhärtern nach dem Stand der Technik. Die erfindungsgemäßen Mittel zum Aufhärten von Wasser greifen somit weniger ins Ökosystem ein als bekannte Mittel.

10

15

20

25

30

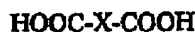
10.09.99

## Schutzansprüche

1. Mittel zur Aufhärtung von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß 5 - 100 Gew.-% mind. eines Calcium- und/oder Magnesiumvoll- und/oder -partialsalzes und 0 bis 95 Gew.-% mind. eines Natriumvoll- und/oder -partialsalzes  
(a) einer Monocarbonsäure der Formel



- worin R = H, C<sub>1-5</sub>-Alkyl, mono- und polyhydroxysubstituiertes C<sub>1-12</sub>-Alkyl bedeutet,  
und/oder  
(b) einer Dicarbonsäure der Formel



- worin X = C<sub>1-5</sub>-Alkylen, cis-Ethenylen, trans-Ethenylen, mono- und polyhydroxysubstituiertes C<sub>1-5</sub>-Alkylen bedeutet,  
und/oder  
(c) einer Tricarbonsäure der Formel



- |  
worin Y = -CH<sub>2</sub>-C(OH)-CH<sub>2</sub>- bedeutet,  
enthalten sind, wobei die Carbonsäuren unabhängig voneinander wählbar sind.

2. Mittel zur Aufhärtung von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 95 Gew.-% der in Anspruch 1 beschriebenen Mittel und 5 bis 95 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat enthalten sind.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe in Form

10.09.98

-137

von Pulver, Granulat, Perlen oder Tabletten vorliegen.

4. Wäßrige Lösungen zum Aufhärten von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Lösungen der in den Ansprüchen 1 und 2 definierten Mittel handelt.
5. Wäßrige Dispersionen zum Aufhärten von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Dispersionen der in den Ansprüchen 1 und 2 definierten Mittel handelt.
6. Verfahren zur Aufhärtung von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Ansprüchen 1 bis 5 definierten Mittel in Behältern mit einer oder mehreren Öffnungen, Sieben, Geweben, teildurchlässigen Kunststoffolien und wasser-durchlässigen, hoch naßfesten Papieren zur Anwendung kommen.
7. Verwendung der in den Ansprüchen 1 und 2 beschriebenen Mittel als wesentliche Bestandteile von Wasseraufbereitern.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**